



本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年12月26日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-395988

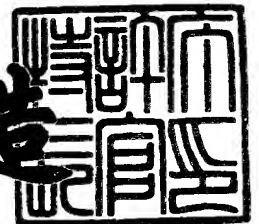
出 願 人
Applicant(s):

信越石英株式会社

2001年 9月10日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3083364

【書類名】 特許願

【整理番号】 76068-P

【提出日】 平成12年12月26日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C03C 4/00

【発明者】

【住所又は居所】 福島県郡山市田村町金屋字川久保 8 8 番地
信越石英株式会社 石英技術研究所内

【氏名】 佐藤 龍弘

【発明者】

【住所又は居所】 福島県郡山市田村町金屋字川久保 8 8 番地
信越石英株式会社 石英技術研究所内

【氏名】 吉田 宜正

【発明者】

【住所又は居所】 福島県郡山市田村町金屋字川久保 8 8 番地
信越石英株式会社 石英技術研究所内

【氏名】 藤ノ木 朗

【特許出願人】

【識別番号】 000190138

【住所又は居所】 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 2 番 2 号

【氏名又は名称】 信越石英株式会社

【代表者】 松▲崎▼ 浩

【代理人】

【識別番号】 100080230

【住所又は居所】 東京都豊島区東池袋 3 丁目 7 番 8 号
若井ビル 3 0 2 号 石原国際特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 石原 詔二

【電話番号】 03-5951-0791

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006921

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703914

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プラズマ耐食性に優れた石英ガラス及び石英ガラス治具

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属元素を含有しプラズマ耐食性を増大した石英ガラスであり、該石英ガラス中の泡と異物の含有量が 100 cm^3 当りの投影面積で 100 mm^2 未満、OH 濃度が $100\sim 2000\text{ ppm}$ 、表面粗さ R_a が $0.01\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 、及び室温から 1000°C までの放出ガス量が 2 mol/m^3 以下であることを特徴とするプラズマ耐食性に優れた石英ガラス。

【請求項 2】 前記金属元素が、Sm、Eu、Yb、Pm、Pr、Nd、Ce、Tb、Gd、Ba、Mg、Y、Tm、Dy、Ho、Er、Cd、Co、Cr、Cs、Zr、Al、In、Cu、Fe、Bi、Ga 及び Ti からなる群から選択された 1 種又は 2 種以上である請求項 1 記載のプラズマ耐食性に優れた石英ガラス。

【請求項 3】 前記金属元素の濃度が $0.1\sim 20\text{ wt}\%$ である請求項 1 又は 2 記載のプラズマ耐食性に優れた石英ガラス。

【請求項 4】 前記石英ガラスに対する可視光線の内部透過率が $50\%/cm$ 以上である請求項 1～3 のいずれか 1 項記載のプラズマ耐食性に優れた石英ガラス。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載された石英ガラスにより作成され、表面から所定の深さまでの厚さを有するとともに前記金属元素を $0.1\sim 20\text{ wt}\%$ 含有する金属元素含有層を形成したことを特徴とするプラズマ耐食性に優れた石英ガラス治具。

【請求項 6】 前記金属元素含有層の厚さが少なくとも 5 mm であることを特徴とする請求項 5 記載のプラズマ耐食性に優れた石英ガラス治具。

【請求項 7】 少なくともプラズマ腐食性ガスに接触する表面が、精密研削処理、加熱溶融処理、又は加熱溶融処理及び化学的エッチング処理を受けた面である請求項 5 又は 6 記載のプラズマ耐食性に優れた石英ガラス治具。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体製造に用いられかつプラズマ耐食性に優れた石英ガラス及び石英ガラス治具に関する。

【0002】

【関連技術】

半導体の製造、例えば半導体ウェーハの製造においては、近年における大口径化の増大とともにエッチング工程などにおいてプラズマ反応装置を用いることによって処理効率を向上させることが行われている。例えば、半導体ウェーハのエッチング工程においては、プラズマガス、例えばフッ素（F）系プラズマガスを用いたエッチング処理が行われる。

【0003】

しかし、従来の石英ガラスを、例えばF系プラズマガス雰囲気中に置くと、石英ガラス表面で SiO_2 とF系プラズマガスが反応して、 SiF_4 が生成し、これは、沸点が -86°C である為容易に昇華し、石英ガラスは多量に腐食して、減肉したり面荒れが進行し、F系プラズマガス雰囲気では、治具としての使用に適さなかった。

【0004】

このように、従来の石英ガラスは、半導体製造におけるプラズマ反応、特にF系プラズマガスを用いるエッチング処理に対しては耐食性、即ちプラズマ耐食性に大きな問題が生じていた。そこで、アルミニウムやアルミニウム化合物を石英ガラス部材表面に被覆してプラズマ耐食性を向上させる提案（特開平9-95771号、特開平9-95772号、特開平10-139480号）や、石英ガラスに対してアルミニウムを含有せしめることによってプラズマ耐食性を向上させたプラズマ耐食性ガラスについての提案がなされている（特開平11-228172号公報）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者は、石英ガラスのプラズマ耐食性をさらに向上させるべく種々研究を進めているが、その一環として、石英ガラス粉にアルミナ粉を5wt%混合した

ものを、真空下で加熱溶融して石英ガラスを作成し、プラズマ耐食性を調査した。すると、全くドーピングしていない石英ガラス部材に比べてエッチング速度が40%～50%低下した。

【0006】

しかし、ガラス体内部および表面部に微小泡が確認され、また特に、表面部分において、腐食部分と非腐食部分の差が大きくなり面荒れが増大するほか、微小結晶部分が発生して、時間とともにその部分から剥がれが多発し、微小窪みの形成とともに、パーティクルの発生が増大して、ウェーハ面上に付着して、ウェーハ不良が増大するなどの問題が生じた。また、これらの泡や窪みは、エッチングを促進させる為、ドーピング金属の濃度が増大しても、比較的エッチング耐食性が向上しなかった。

【0007】

というのも、F系プラズマガスと反応して生成する AlF_3 の沸点は1290℃で、 SiF_4 よりもはるかに高温である為、 SiF_4 部分が多量に腐食する一方で、 AlF_3 部分は表面における昇華が少なく、エッチング量の差違が拡大した為と推定される。また、ドーピングアルミニウムが局所集中していると、隣接する SiO_2 部分と明らかにエネルギー状態が異なる為、均衡が崩れて、その部分より SiO_2 は、低エネルギーである結晶状態へ変態し易くなる。

【0008】

この結晶部分は、目視では微小な白い異物として確認される。形成された結晶部分は、熱膨張度が石英ガラスと異なる為、温度変化によって剥離しやすい。また、局所的に集中した金属元素は、単体では、沸点が SiO_2 より低いので、 SiO_2 の溶融加熱時には気体となって泡を形成する。表面近傍の泡部分は、温度変化によって破裂し易い。以上述べたこれらは全て、パーティクルの発生原因となる。また、泡や凹部分は、プラズマガスの集中を受けエッチング速度が増大しやすいので、ガラス全体のエッチング量も増大し、使用可能時間が減少してしまう。

【0009】

本発明は、上記した知見に基づいてなされたもので、半導体製造に用いられる

プラズマ反応用治具材料として、プラズマ耐食性、特にF系プラズマガスに対する耐食性に優れた石英ガラス及び石英ガラス治具を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決する為、本発明のプラズマ耐食性に優れた石英ガラスは、金属元素を含有しプラズマ耐食性を増大した石英ガラスであり、該石英ガラス体中の泡と異物の含有量が 100 cm^3 当りの投影面積で 100 mm^2 未満、OH濃度が $100\sim 2000\text{ ppm}$ 、表面粗さRaが $0.01\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 、及び室温から 1000°C までの放出ガス量が 2 mol/m^3 以下であることを特徴とする。

【0011】

上記金属元素としては、Sm、Eu、Yb、Pm、Pr、Nd、Ce、Tb、Gd、Ba、Mg、Y、Tm、Dy、Ho、Er、Cd、Co、Cr、Cs、Zr、Al、In、Cu、Fe、Bi、Ga及びTiからなる群から選択された1種又は2種以上を用いることができる。

【0012】

これらの金属元素は、Siに比べて、弗化物となったときの沸点が高く、エッチングが進まない。沸点或いは昇華温度の高い順に記載してあり、例えばSmFの沸点は、 2427°C でありTiFの昇華温度は、 284°C である。

【0013】

これら以外の金属元素の弗化物の沸点または昇華温度は低すぎて、エッチングが進んでしまう。上記金属元素の含有濃度は $0.1\sim 20\text{ wt}\%$ の範囲が好ましい。 $0.1\text{ wt}\%$ 未満では、エッチング耐性の向上がなく、 $20\text{ wt}\%$ を超えると、いかなる条件においても、泡と異物が多発し、治具として使用に耐えるものではない。

【0014】

また、上記石英ガラスに対する可視光線の内部透過率が $50\%/ \text{cm}$ 以上であるのが好適である。

【0015】

本発明のプラズマ耐食性に優れた石英ガラス治具は、上記した本発明の石英ガ

ラスにより作成され、表面から所定深さまでの厚さを有するとともに上記金属元素を 0.1～20 wt %含有する金属元素含有層を形成したことを特徴とする。この金属元素含有層の厚さは少なくとも 5 mm が好適である。

【0016】

また、通常の石英ガラス治具の場合、プラズマガスと接触し腐食する深さは、現行の一般的な使用条件ではほぼ 1～2 mm 程度、最大でも 5 mm 程度であり、石英ガラス治具として当初の形状と特性を保つことができるので、上記した金属元素を 0.1～20 wt %含有する金属元素含有量の厚さを少なくとも 5 mm とし、エッチング耐性を向上させておくことは、本発明のプラズマ耐食性に優れた石英ガラスを石英ガラス治具として使用する場合は好ましい条件である。

【0017】

なお、金属元素含有層における金属元素の含有の態様としては、石英ガラス治具中にドーブされていてもよいし、及び／又は表面に塗布後、加熱拡散させてもよいものである。

【0018】

本発明の石英ガラス治具においては、少なくともプラズマ腐食性ガスに接触する表面が、精密研削処理、加熱溶融処理、又は加熱溶融処理及び化学的エッチング処理を受けた面であるのが好ましい。

【0019】

本発明のプラズマ耐食性に優れた石英ガラスの製造方法としては、次の 4 つの方法を採用することができる。第 1 の製造方法は、酸水素火炎を用いるインゴットの作成法であるベルヌイ法で、石英粉からプラズマ耐食性に優れた石英インゴットを作成する方法であり、金属元素粉或いはその化合物粉を、石英粉に混合し、加熱溶融落下させ石英インゴットを作成する際、該石英インゴット表面温度を、1800℃以上で好ましくは 3000℃以下に加熱する。

【0020】

第 2 の製造方法は、ベルヌイ法で石英粉からプラズマ耐食性に優れた石英インゴットを作成する方法であり、石英粉を加熱溶融落下させ石英インゴットを作成すると同時に、金属元素或いはその化合物を純水、酸性溶液、塩基性溶液または

有機溶媒に溶解させ作成した溶液を、該石英インゴットの成長表面に連続的に滴下する。

【 0 0 2 1 】

石英ガラスに金属元素或いはその化合物を粉体でドーブする場合は、 SiO_2 粉の中で当該金属元素粉或いは化合物粉体が、原子または分子レベルに分解され均一に拡散され混合されるように、十分な熱エネルギーを与えながら、加熱溶融を行う必要がある。

【 0 0 2 2 】

この為、金属元素のドーブ時の形態は、気体または液体であることがこのましい。粉体で混合する場合は、粉体の粒度はできる限り小さいことが好ましく、特に金属元素は SiO_2 ネットワーク中で酸化物として存在し集中し易いので、酸化物の融点ができるだけ低温であるものがよい。

【 0 0 2 3 】

通常、製法として最も一般的な、石英粉とドーブ金属元素粉を混合して、加熱炉で溶融する方法は、可能な高温度域に限界があり、 2000°C 以上の処理は非常に困難である。

【 0 0 2 4 】

製法として、ベルヌイ法を採用する場合は、粉体に与える熱エネルギー密度を均一に且つ大きく供給できるので、泡、異物のより少ない石英ガラス体を形成することが可能である。使用した金属酸化物の融点が 2500°C 程度のものでなれば、形成されるインゴット表面温度をその温度付近以上に調整するなどして、金属酸化物の溶融拡散を可能とすることができる。

【 0 0 2 5 】

粉体は、金属粉、酸化物、硝酸化合物、塩化物、その他の化合物を石英粉に混合する。また、粉体のかわりに、金属元素が原子または分子レベルで均一に溶解した溶液を、形成中のインゴットの成長面上に液状で滴下したり、気化ガスで、或いはキャリアガスにのせてインゴットの成長面上に吹き付けるなどするドーブ手法は非常に有効である。溶液としては、金属粉を酸性或いはアルカリ性溶液に溶解させたもの、硝酸化合物を純水に溶解した溶液や、塩素化合物をエタノール

などに溶解した溶液や、有機金属化合物の溶液或いはその固体を有機溶媒に溶解して作成した溶液なども使用される。

【0026】

第3の製造方法は、予め用意された多孔質 SiO_2 体を、金属元素の密度が（ $0.1 \sim 10 \text{ mol}$ ）／ 22.4 リットルの範囲の雰囲気中に静置し、加熱処理する。【0027】

この第3の製造方法は、一般的には、ガス状態のドーパ物質を多孔質体中に拡散ドーパさせる方法としてCVD法と定義される。この第3の方法においては、金属元素の気体密度が、（ $0.1 \sim 10 \text{ mol}$ ）／ 22.4 リットルの濃度範囲の気体中に、多孔質 SiO_2 体を静置し加熱処理する。十分に多孔質体中に気体が拡散するまで処理を継続した後、降温させることにより、多孔質体中に、酸化物の状態ではあるが、均一に局所集中せずに残留する。気体密度を上げることが残留する酸化物濃度を上げることになるので、加熱温度はできるだけ低く、圧力は高いほうが効果的である。この加熱温度は、金属元素或いはその化合物の沸点、昇華点及び分解点以上であり、処理圧力が、 $1 \sim 10$ 気圧の範囲が好適である。

【0028】

第4の製造方法は、全体の粒径分布が、 $0.01 \sim 1000 \mu\text{m}$ の範囲にあり、且つ、そのうち $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲の粒子群の重量比が $1 \sim 50 \text{ wt}\%$ である石英ガラス粉体と、純水、酸性溶液、塩基性溶液または有機溶媒に溶解可能な金属元素或いはその化合物を、純水、酸性溶液、塩基性溶液または有機溶媒中で混合溶解してスラリーを作成し、該スラリーを乾燥固化させた後に、真空下で加熱溶融する。このような製法は、一般的に、スリップキャスト法と定義される。

【0029】

石英粉を純水に溶解して、そこに、金属元素の水溶液を混合してスラリーを作成し、乾燥、真空加熱で透明固体を形成する方法においては、乾燥固化させる為に石英粉の粒度分布として、 $5 \mu\text{m}$ 以下の粒子群を $1 \sim 100 \text{ wt}\%$ 、好ましくは $1 \sim 50 \text{ wt}\%$ の範囲で混合する必要がある。この粒子群は同じ石英粉を細か

く破碎したものでよいし、四塩化珪素を火炎加水分解して作成したヒュームドシリカを使用してもよい。

【 0 0 3 0 】

金属元素の水溶液としては、金属粉を酸性或いはアルカリ性溶液に溶解させたものや、硝酸化合物を純水に溶解したものや、塩素化合物をエタノールなどの有機溶媒に溶解したもの、有機金属化合物或いはそれを有機溶媒に溶解して作成した溶液が使用される。特に、硝酸化合物を純水に溶解した溶液を使用した場合、得られた石英ガラス体中の泡が少なく好適である。

【 0 0 3 1 】

本発明のプラズマ耐食性に優れた石英ガラス治具の好適な製造方法としては、純水、酸性溶液、塩基性溶液または有機溶媒に溶解可能な金属元素或いはその化合物を純水、酸性溶液、塩基性溶液または有機溶媒中で混合溶解して作成された溶液を、予め用意された石英ガラス治具表面に塗布し、その後、その表面を加熱溶融する方法をあげることができる。

【 0 0 3 2 】

特に、石英ガラス治具表面の金属元素濃度を高めることに着目した場合、石英ガラス治具表面に、金属元素溶液を塗布して、その後、加熱溶融する手法が有効である。金属元素溶液は、金属元素粉を酸性或いはアルカリ性溶液に溶解させたものや、金属元素の硝酸化合物を純水に溶解したものや、金属元素の塩素化合物をエタノールなどの有機溶媒に溶解したもの、金属元素を含む有機金属化合物或いはそれを有機溶媒に溶解して作成した溶液でよく、これを、石英ガラス治具表面にたらしたり、刷毛で塗ったり、スプレーで吹きかける。なお、金属元素溶液としては、金属元素を含む硝酸化合物或いはそれを純水に溶解して作成した溶液が特に好適である。

【 0 0 3 3 】

その後、火炎溶融、電気加熱、アーク溶融などの手法で、表面を溶融して、金属元素を焼付ける。この場合、石英ガラス治具は、既に、金属元素をドーブしたものであると、全体的に金属元素の濃度は高いものであり好ましい。また、形成された高濃度に金属元素を含有した表面との適合が良く、処理後冷めてくるとき

に、クラックなどが入りづらい。

【 0 0 3 4 】

上記予め用意された石英ガラス治具としては、従来公知の石英ガラス治具を用いることもできるが、上述した本発明のプラズマ耐食性に優れた石英ガラスの製造方法によって、製造されたものが好適に用いられる。

【 0 0 3 5 】

金属元素の局所的集中を測る手段としては、E P M A (Electron Probe Micro Analysis) で面分布を測定できるほか、その部分は、結晶性を示すので、X線回折または、偏向顕微鏡でも判断可能である。

【 0 0 3 6 】

金属元素を 0 . 1 ~ 2 0 w t % の範囲で含有する石英ガラスは、従来は、泡、異物が多発するものしか得られなかったが、本発明においては、泡、異物の発生が抑制され、透明性もよく、内部透過率が 5 0 % / c m 以上の石英ガラスを得ることができる。

【 0 0 3 7 】

本発明の石英ガラス体は、表面粗さが 0 . 0 1 ~ 1 0 μ m の範囲になるように、精密研削処理、加熱溶融処理、或いは、フロスト処理（加熱溶融処理 + 化学的エッチング処理）を施される。これらの表面状態では、機械加工後の表面の微小クラックなどが除かれるので、プラズマエッチングによる初期パーティクル発生を抑制することができる。

【 0 0 3 8 】

精密研削処理はガラス体表面を機械で精密研削する方法で表面クラックの形成が少ない利点がある。加熱溶融処理は酸水素、アセチレンなどのガス燃焼や、アーク電源などの電氣的熱源を使用して、表面加熱を行い表面クラックを溶融除去する方法である。

【 0 0 3 9 】

フロスト処理は、加熱溶融処理を行った面に対して H F 溶液と酢酸とフッ化アンモニウムと純水の混合溶液（1 0 ~ 5 0 w t % の H F 溶液でも可）に漬けて表層をエッチング除去すると同時に均し面を形成する方法である。また、以上述べ

てきたような製法で作成された石英ガラス体中には、製法起因によるOHが高濃度に残留する。

【0040】

本発明の石英ガラスのOH濃度は100～2000ppmである。OH濃度が100ppm以上であると石英ガラス体を通過拡散しようとするアルカリ金属などをホールドする効果が高まり、ウェーハへの外部からの汚染を防止できる。しかし、OH濃度が2000ppmを超えると粘度が低下しすぎて変形し易くなり好ましくない。

【0041】

また、本発明の石英ガラスの室温から1000℃までの放出ガス量は2mol/m³以下である。上記手法で得られた石英ガラス体は、1000℃以上の高温範囲で製造されるので、予め、吸蔵ガスが放出されて、1000℃以下で放出されるガスの総和は、2mol/m³以下となる。エッチングプロセスは、数100℃の温度域で行われるので、実際のガス放出量はこれより少なく、このように微量な放出ガスならば、ウェーハに触れて品質に影響したり、プラズマガス状態に影響を及ぼすことはない。

【0042】

【実施例】

以下に実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、これらの実施例を限定的に解釈すべきでないことはいうまでもない。

【0043】

(実施例1)

粒径100～500μmの石英粒子28500gとAl₂O₃粉1500gを混合し、酸水素火炎中に50g/minの速度で、1rpmで回転するターゲットインゴット上に溶融堆積させ、200mmφ×400mmの石英インゴットを作成した。使用するガス条件は、H₂が300l/min、O₂が100l/minとした。

【0044】

作成されたインゴットを加熱処理炉中にセットして、N₂雰囲気中にて1kg/

cm²の圧力で、1800℃に2HR保持して、400mmφ×100mmに成形した。得られた石英ガラス成形体から350mmφ×20mm（厚さ）の石英ガラス円盤を切り出し、上下面を研削加工した。表面のRa値は2.0μmで、石英ガラス円盤のOH濃度は、300ppmであった。

【0045】

また、同じ石英ガラス成形体から切り出したサンプルで室温から1000℃までの温度領域で放出ガスの定性と定量をしたところ、CO、H₂O、O₂、H₂のガスが総量で、0.4mol/m³発生した。石英ガラス円盤の内部の泡、異物は、100cm³当りの投影面積で10mm²で、可視光線の内部透過率が85%/cmであった。

【0046】

Al濃度を蛍光X線分析で測定すると3.0wt%であった。30φ×3mmのサンプルを切り出し、表面粗さをRa2.0μmに研削したサンプルで、50sccm、CF₄+O₂（20%）のプラズマガス中で、30mtorr、1kw、10HRのエッチング試験を行った。試験前後の質量変化からエッチング速度を算出し、30nm/minの結果を得た。

【0047】

また、パーティクルの発生量については、エッチング後、サンプルのプラズマ照射面に同面積のSiウェーハを載せ、ウェーハの接触面の凹凸をレーザー散乱で検出し、パーティクルカウンターにて0.3μm以上のパーティクル個数を計測した。パーティクル個数は、10個であった。

【0048】

（実施例2）

粒径が100～500μmの石英粒子22500gと、粒径が0.01～4μmの熱分解シリカ粒子6000gと硝酸アルミニウム2100gと純水4500gを混合し、スラリーを作成する。このスラリーを40℃の大気中で8日間乾燥させ、500℃の大気中に4HR保持した後、真空雰囲気において、1800℃、1HRの加熱処理を行い、380φ×25mmの透明石英ガラス体を得た。得られた石英ガラス体から350φ×20mm（厚さ）の石英ガラス円盤を切り出

し、上下面を研削加工した。表面の R_a 値は $3.0 \mu\text{m}$ で、石英ガラス円盤の OH 濃度は 300 ppm であった。同様に切り出したサンプルの Al 濃度を蛍光 X 線分析で測定すると $3.0 \text{ wt}\%$ であった。その他の結果は、実施例 1 と同じであった。

【0049】

(実施例 3)

$350 \phi \times 20 \text{ mm}$ (厚さ) の石英ガラス治具の表面上に、硝酸アルミニウム水溶液を塗布し、この面を酸水素火炎によって熔融し、滑らかな透明熔融面を形成した。この石英ガラス治具の表面の R_a 値は $0.2 \mu\text{m}$ で、 OH 濃度は 300 ppm であった。この石英ガラス治具の熔融面の Al 濃度を蛍光 X 線分析で測定すると $5.0 \text{ wt}\%$ であった。その他の結果は実施例 1 と同じであった。

【0050】

(比較例 1)

粒径 $100 \sim 500 \mu\text{m}$ の石英粒子 30000 g を混合し、カーボン鋳型に充填し、真空雰囲気において、 1800°C 、 1 HR の加熱処理を行い、 $400 \phi \times 100 \text{ mm}$ の透明石英ガラス体を作成した。切り出したサンプルの Al 濃度を蛍光 X 線分析で測定すると $0.0 \text{ wt}\%$ であった。また、実施例 1 と同様のサンプルを作成し、プラズマエッチングテストを行ったところ、エッチング速度は、 120 nm/min であった。その他の評価結果は実施例 1 と同じであった。

【0051】

(比較例 2)

粒径 $100 \sim 500 \mu\text{m}$ の石英粒子 27000 g と Al_2O_3 粉 300 g を混合し、カーボン鋳型に充填し、真空雰囲気において、 1800°C 、 1 HR の加熱処理を行い、 $400 \phi \times 100 \text{ mm}$ の透明石英ガラス体を作成した。透明石英ガラス体内部には、泡と異物がそれぞれ、多数確認され、 100 cm^3 当りの投影面積で 300 mm^2 で可視光線の内部透過率が $15\%/\text{cm}$ であった。切り出したサンプルの Al 濃度を蛍光 X 線分析で測定すると $5.0 \text{ wt}\%$ であった。また、実施例 1 と同様のサンプルを作成し、同様の評価を行ったところ、エッチング速度は、 64 nm/min で、パーティクルの発生は 300 個に達した。

【 0 0 5 2 】

(比較例 3)

粒径 $100 \sim 500 \mu\text{m}$ の石英粒子 17000 g と Al_2O_3 粉 1300 g を混合し、実施例 1 と同様の方法で透明石英ガラス体を作成した。この透明石英ガラス体内部には、泡と異物がそれぞれ、多数確認され、 100 cm^3 当りの投影面積で 300 mm^2 で可視光線の内部透過率が $15\%/\text{cm}$ であった。切り出したサンプルの Al 濃度を蛍光 X 線分析で測定すると $21 \text{ wt}\%$ であった。また、実施例 1 と同様のサンプルを作成し、同様の評価を行ったところ、エッチング速度は、 $40 \text{ nm}/\text{min}$ で、パーティクルの発生は 800 個に達した。

【 0 0 5 3 】

上記した各実施例及び比較例において、パーティクル発生量は、 50 個以下の場合 Si ウェーハの使用可能部分は、 90% 以上であり、 200 個を超えると、 50% 以下となり収率が低下した。また、エッチング速度が、 $120 \text{ nm}/\text{min}$ 以上のときは、 100 HR 程度の使用時間で、 1.0 mm のエッチング深さまで達し、部材として使用できないが、 $50 \text{ nm}/\text{min}$ 以下になると、使用時間が 2 倍となり効果が確認され、特に $20 \text{ nm}/\text{min}$ 以下となれば、非常に経済効果が大きくなる。

【 0 0 5 4 】

【発明の効果】

以上述べたごとく、本発明の石英ガラス及び石英ガラス治具は、半導体製造に用いられるプラズマ反応用治具材料として、プラズマ耐食性、特に F 系プラズマガスに対する耐食性に優れているという著大な効果を有している。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 半導体製造に用いられるプラズマ反応用治具材料として、プラズマ耐食性、特にF系プラズマガスに対する耐食性に優れた石英ガラス及び石英ガラス治具を提供する。

【解決手段】 金属元素を含有しプラズマ耐食性を増大した石英ガラスであり、該石英ガラス中の泡と異物の含有量が 100 cm^3 当りの投影面積で 100 mm^2 未満、OH濃度が $100\sim 2000\text{ ppm}$ 、表面粗さRaが $0.01\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 、及び室温から 1000°C までの放出ガス量が 2 mol/m^3 以下であるようにした。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000190138]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区西新宿1丁目22番2号

氏 名 信越石英株式会社